#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08174590 A

(43) Date of publication of application: 09 . 07 . 96

(51) Int. CI

B29C 44/00 C08J 9/16 // B29K 67:00 B29K105:04 C08L 67:00

(21) Application number: 06320627

(22) Date of filing: 22 . 12 . 94

(71) Applicant:

SEKISUI PLASTICS CO LTD

(72) Inventor:

SHINTO MASAHIRO SASAKI MASAAKI HIRAI TAKAAKI

(54) THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN
EXPANDED MATERIAL, THERMOPLASTIC
POLYESTER RESIN PRE-EXPANDED PARTICLE
AND MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC
POLYESTER RESIN EXPANDED MATERIAL
FROM THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide manufacture of pre-expanded particles of a thermoplastic polyester resin and manufacture of an expanded material from the pre-expanded particles.

CONSTITUTION: A thermoplastic polyester resin

expanded material is prepared by thermally bonding together pre-expanded particles of a thermoplastic polyester resin thereby to form the expanded material, which material has a bulk density of 0.02-0.7g/cm³ and the crystallinity of the expanded material is 15% or more, and the pre-expanded particles are prepared by melting the thermoplastic polyester resin containing a foaming agent by means of an extruder to effect extrusion foaming, following which the extruded foam material is cut, in which the crystallinity of 25% or less is maintained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

### (11)特許出願公開番号

## 特開平8-174590

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

			(43)公開口 「
			技術表示箇所
	融別記号	庁内整理番号	FI
51) Int.Cl. <sup>6</sup> B 2 9 C 44/00 C 0 8 J 9/16	CFD		
B 2 9 K 67:00 105:04		9268-4F 審査請求	B29C 67/22 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁) 最終頁に続く
			(71) 出願人 000002440
(21)出願番号	特願平6-320627		稅水化成品工工工目4番4号 大阪市北区西天满二丁目4番4号
(22)出顧日	平成6年(1994)	12月22日	(72)発明者 新堂 雅浩 奈良県天理市富堂町210-3
			(72)発明者 佐々木 正明 奈良県奈良市帝塚山1丁目1番40-205号
			(72)発明者 平井 孝明 奈良県天理市富堂町156-11
			奈良県大 <sup>理中田里</sup> (外1名) (74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)
			and X
			泡成形体、熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子及び眩予

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体、熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子及び眩予備 発泡粒子から熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法

【目的】 本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予 (57)【要約】 備発泡粒子の製造方法であり、更に、該予備発泡粒子か ら発泡成形体を製造する方法に関する。

【構成】本発明は熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡 粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度 0.02~0.7g/c m³且つ発泡体の結晶化度が1 5%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステ ル系樹脂発泡成形体であり、予備発泡粒子は、押出機に て発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を溶融し て押出発泡をし、次いでこの押出発泡体を切断した結晶 化度25%以下となるように製造する方法である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度0.02~0.7g/cm³且つ発泡体の結晶化度が15%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体。

【請求項2】押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を溶融して押し出し発泡し、次いでこの押出発泡体を切断し予備発泡粒子を製造する方法において、予備発泡粒子の結晶化度を25%以下とすることを10特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

【請求項3】熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の溶融 結晶化温度が結晶融点より40℃以上低いことを特徴と する請求項2記載の予備発泡粒子の製造方法。

【請求項4】押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を溶融して押出発泡をし、次いでこの押出発泡体を切断して予備発泡粒子とした後、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し予備発泡粒子を加熱膨張させて予備発泡粒子同志を融着させて発泡成20形体とすることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル 系樹脂(以下、これをPAT樹脂という)の発泡成形体 及びその製造方法に関し、更に、該発泡成形体を製造す るための予備発泡粒子及びその製造方法に関するもので ある。

#### [0002]

【従来の技術】PAT樹脂は、ポリスチレンやポリエチレンには見られない優れた性質を持っており、剛性が大きく、形状安定性がよくて、耐薬品性などに優れ、様々な分野で使用されている。よって、ポリスチレンやポリエチレンと同様にPATを発泡させて、軽量で、耐熱性、断熱性、緩衝性などに優れたPAT発泡成形体を作ろうと企図された。これらの発泡成形体を作る方法の1つとして、樹脂に発泡剤を含浸させる工程(含浸)、発泡剤を含浸させた樹脂を加熱して発泡させ予備発泡粒子とする工程(一次発泡)、予備発泡粒子を金型に充填し 40て加熱膨張させ発泡成形体とする工程(二次発泡成形)を経て行われる方法がある。

【0003】しかしながら、PAT樹脂はガスバリヤー性が良好なため発泡剤を含浸するのに長時間を要し、そのためこの方法では時間、コスト、手間がかかるという問題点があった。例えば、特開昭51-50365号公報には、高融点ポリエステル(PAT樹脂)を湿式成形もしくは乾式成形した未延伸成形物に、該ポリエステルの非容媒または難容媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物について記載されてお

り、この潜在発泡性成形物を可塑化温度以上に加熱する ことによって、極めて嵩高な発泡体を得ることが記載さ れている。しかし、このポリエルテルに低沸点液体を含 浸させるためには長いほど好ましいとし、4~5時間以 上含浸させることが記載されている。このように、ポリ エステルに溶剤を含浸させるには多大の時間を要し、含 浸時及び予備発泡粒子作成時に加熱するためPAT樹脂 の結晶化度が上昇する。従って、このPAT樹脂の予備 発泡粒子を型枠内で二次発泡成形させても予備発泡粒子 同志が融着しないため型物形状の発泡体が得られないこ とから、この公報には予備発泡粒子を型内に充填して二 次発泡成形することについては記載されていない。一 方、耐熱性の発泡成形体としては、特公昭59-434 92にあるようなポリプロピレン系のものや、特開平4 -345635にあるようなポリスチレン・ポリフェニ レンエーテル系のものが良く知られているが、耐薬品性 (耐油性) や高温度域での使用に問題がある。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記問題点を解決するために種々検討した結果、押出機を用いてPAT樹脂に発泡剤を混合させ、発泡剤を含んだPAT樹脂を押出機より大気中に放出、発泡しつつ、または発泡を完了させて得られた発泡完了前または発泡完了後の押出発泡体を切断させて得た発泡粒子を型内に充填して、次発泡成形させることによって、粒子同志は互いに融着して発泡成形体を得ることを見出し、本発明を完成したもので、本発明の目的は予備発泡粒子を型内に充填して二次発泡成形させて得た軽量で、耐熱性のある発泡成形体を提供すると共に、該発泡成形体を得るための予備発泡粒子を製造するため、PAT樹脂に発泡剤を含浸させる工程ならびに発泡剤含浸PATを加熱発泡させ予備発泡粒子とする工程を大きく簡素化し生産性に優れた予備発泡粒子の製造方法を提供する。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明は熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子が融着された発泡成形体であって、その見かけ密度0.02~0.7g/cm³且つ発泡体の結晶化度が15%以上であることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体を要旨とするものである。また、この発明は、上述のような熱可性ポリエステル系樹脂発泡成形体の製造方法をも含むものであって、その方法は、押出機にて発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を溶融して口金から大気中に放出し、発泡しつつまたは発泡を完了させて得られた発泡完了前または発泡完了後の押出発泡体を切断し予備発泡粒子とした後、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充填し、予備発泡粒子を加熱膨張させて発泡成形体とすることを特徴とするものである。

【0006】本発明で用いられる押出機については特に 50 限定はなく、通常この種の押出発泡成形に使用される単

軸押出機、二軸押出機などであり、更にはそれらを連結 したタンデム型であっても良い。本発明で用いられる口 金は、いろいろなものを使用することができる。例え ば、円環状の口金、フラット口金、ノズル口金、更には 複数のノズルが配置されたマルチノズル金型などが挙げ られる。これら口金を使用して、シート状発泡体、板状 発泡体、ロッド状発泡体などを作ることができるが、特 に発泡体の形状についてはどのような形状であっても良

形状とするために、いろいろな方法を用いることができ る。例えば、円環状の口金から押し出された場合には、 マンドレル上を進行させシート状としたり、フラットロ 金より押し出される場合には、チルロールによりシート 状とすることができ、また厚みのある板状の発泡体を得 るためには、一対の金属板に密接させながら進行させ、 所定の形状とすることができる。本発明においては、上 述の発泡体を切断して予備発泡粒子とするのである。切 断の方法や時期については特に限定されるものではな く、いろいろな方法を用いることができる。例えば、ノ 20 ズルより押し出された発泡体は、発泡完了前もしくは発 泡完了後水槽の中に通され、冷却された後、ペレタイザ - などにより所定の形状、大きさに切断し、予備発泡粒 子とすることができる。また、口金から押し出され、発 泡完了前もしくは発泡完了後すぐさま切断し、予備発泡 粒子とすることもできる。また、シート状に押し出され たものは、一旦巻き取り機などによりロール状として保 管した後、粉砕機や裁断機にて切断され予備発泡粒子と することができる。予備発泡粒子としては、例えば円柱 る。

【0008】本発明においては、発泡体の冷却方法とし ては、空冷、水冷や温度調整された冷却装置に接触させ るなどいろいろな方法を用いることができる。本発明に おいては、発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、予 備発泡粒子の結晶化度を25%以下にすることが望まし い。好ましくは20%以下に、更に好ましくは15%以 下とすることが望ましい。予備発泡粒子の結晶化度が2 5%を超えると、加熱膨張させ発泡成形する際に二次発\* \* 泡力が弱く、また予備発泡粒子同士の融着が悪いため に、空隙の多い、強度の弱い発泡成形体となってしま う。これらは、発泡成形時の加熱温度を上昇させること で改善できるように思われるが、高温で加熱することに より予備発泡粒子の結晶化がさらに進行するため、実質 的に結晶が融解し始める高い成形温度が必要となってし まう。

【0009】本発明においては、押出発泡により予備発 泡粒子を製造する工程で、予備発泡粒子の結晶化度を低 【0007】本発明においては、上述の発泡体を所定の 10 く抑えるために、また二次発泡成形時の予備発泡粒子の 融着を良くするために、予備発泡粒子の結晶化の進行を 調節することが望ましい。二次発泡成形では、予備発泡 粒子をスチームなどにより加熱膨張させるために、二次 発泡と同時に結晶化が進行し、結晶化の進行が速すぎる と二次発泡力や予備発泡粒子同士の融着が悪くなり、空 隙の多い、強度の弱い発泡成形体となってしまう。結晶 化の速度を調節することは、結晶核剤の種類や添加量、 樹脂の分子量や樹脂の改質などにより行うことができ る。好ましくは、PAT予備発泡粒子の冷結晶化温度が ガラス転移温度より40℃以上高くなるようにすること が望ましい。また、PAT予備発泡粒子の溶融結晶化温 度が結晶融点より40℃以上低くなるようにすることが 望ましく、好ましくは50℃以上低く、さらに好ましく は55℃以上低くすることが望ましい。

【0010】本発明での結晶化度、ガラス転移温度、冷 結晶化温度、結晶融点、溶融結晶化温度は示差走査熱量 計(DSC)を使用し、JISK-7121に準じ測定 することができる。例えば、PATをポリエチレンテレ フタレート樹脂とした場合には、測定試料を容器に充填 状、角状、チップ状など様々なものを用いることができ 30 し、5℃/minの速度で昇温を行い、冷結晶化熱量と 融解熱量及びそのときのピーク温度、すなわち冷結晶化 温度と結晶融点を測定する。冷結晶化温度とは、昇温時 に結晶化が起こるピーク温度であり、この温度が低いほ ど結晶化の進行が速いことを意味する。本発明において は、PAT予備発泡粒子の冷結晶化温度がガラス転移温 度より40℃以上高くなるように調整することが望まし い。また、結晶化度の計算は、次式により計算される。

[0011]

【数1】

モル当たりの融解熱量ーモル当たりの冷結晶化熱量

#### 完全結晶PAT樹脂のモル当たりの融解熱量

【0012】ここで、完全結晶ポリエチレンテレフタレ ートのモル当たりの融解熱量は、高分子データハンドブ ック(培風館発行)によれば、26.9KJとされてい るのでこれを使用することとする。また、溶融結晶化温 度の測定は、溶融状態から5℃/minの速度で降温を 行い、結晶化のピーク温度を測定し、それを溶融結晶化 温度とする。この溶融結晶化温度が高いほど結晶の進行

結晶化度%=-

発泡粒子の溶融結晶化温度が結晶融点より40℃以上低 くなるように調整することが望ましく、好ましくは50 ℃以上低く、さらに好ましくは55℃以上低くすること が好ましい。本発明において得られた予備発泡粒子を成 形する方法としては、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に 予備発泡粒子を充填し、さらに加熱媒体としてスチーム を導入して成形する方法が一般的である。

-×100

が速いことを意味する。本発明においては、PAT予備 50 【0013】このときの加熱媒体としてはスチーム以外

に熱風やオイルなども使用できるが、効率的に成形を行 う上ではスチームが有効である。成形した後は冷却され 金型から取り出されて成型品となる。スチームで成形す る場合、予備発泡粒子を金型充填した後、先ず低圧(例 えば0.5 kg/cm²:以下すべてゲージ圧)で一定 時間スチームを金型内へ吹き込み、粒子間のエアーを外 部へ排出する。その後、昇圧して予備発泡粒子を更に二 次発泡させて融着せしめ成型品とするのが一般的な方法 である。本発明において得られた発泡成形体の結晶化度 上とすることが好ましい。結晶化度が15%より低いと 発泡成形体の耐熱性が著しく低下する。

【0014】また、本発明において得られた発泡成形体 の密度は0.02から0.7g/cm³である。0.7 g/cm³より大きいと軽量性に劣り、0.02g/c m³より小さいと予備発泡粒子製造の押出発泡が困難で ある。好ましくは、0.04から0.06g/cm3、 さらに好ましくは、0.06から0.5g/cm³であ る。本発明において、加熱寸法変化率の測定は以下の通 り行う。得られた発泡成形体を、約10cm×10cm 20 ×厚み2cmのサイズにカットし、各寸法(縦、横、厚 み) の加熱処理後と加熱前の変化率をそれぞれ測定し、 それら3方向の変化率の平均を加熱寸法変化率とした。 加熱条件は、140℃で24時間、180℃で1時間の 2通り測定を行った。本発明においては、得られた発泡 成形体の140℃・24時間加熱による寸法変化率は5 %以内であることが好ましい。また、180℃・1時間 加熱による寸法変化率は5%以内であることが好まし W.

【0015】本発明で用いられるPAT樹脂としては、 30 無水ピロメリット酸 ジカルボン酸に二価アルコールを反応させて得られる高 分子量の鎖状ポリエステルである。ジカルボン酸として は、主にテレフタル酸が多く用いられているが、プチレ ンジカルボン酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジ カルボン酸などである。他方、二価アルコールとして は、エチレングリコールが主に用いられているが、プチ レングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどであ る。上記PAT樹脂のうち、この発明で用いるのに適し たものは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレン ロヘキサンテレフタレートなどである。好ましくは、ポ リエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレー トであり、更に好ましくはポリエチレンテレフタレート である。また、上述のPAT樹脂は、単独または混合し て用いることができる。上述のPAT樹脂は、これに他 の樹脂を混合して用いることもできる。他の樹脂を用い る場合には、他の樹脂はPAT樹脂よりも少なくする必 要がある。

【0016】本発明ではいろいろな添加剤を混合するこ ともできる。例えば、結晶核剤、気泡調整剤、難燃剤、 50 195.0℃であった。得られた発泡シートを、裁断機

帯電防止剤、着色剤などである。また、PAT樹脂の溶 融特性を改良するために、無水ピロメリット酸のような 酸二無水物、炭酸ナトリウムのような周期律表Ia、II a 族の金属化合物などを単体もしくは混合して加えるこ とができる。本発明で用いられる発泡剤としてはいろい ろなものを使用することができるが、大別すると、PA T樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固 体化合物や、加熱するとPAT樹脂内気化する液体や、 加圧下でPAT樹脂に溶解させ得る不活性な気体などに は15%以上とすることが好ましく、さらには20%以 10 分けられるが、この発明では何れをも用いることができ る。固体化合物は、例えばアゾジカルボンアミド、ジニ トロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルカボンア ミド、重炭酸ナトリウムなどである。気化する液体は、 例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンのような 飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンの ような芳香族炭化水素、塩化メチル、フレオン(登録商 標)のようなハロゲン化炭化水素である。不活性な気体 は例えば二酸化炭素、窒素などである。

#### [0017]

【実施例】以下に実施例と比較例とを挙げて、この発明 の優れている点を具体的に説明する。以下で単に部とい うのは、重量部を意味している。

#### 宝施例1

PAT樹脂としてPET (帝人社製、TR8580)を 用いた。まず、PETを除湿乾燥機にいれ、露点-30 ℃の空気を循環させながら、160℃で4時間、PET を乾燥した。上記のPETを用いて下記の混合物を作っ た。

PET 100部

0.33部

炭酸ナトリウム 0.05部

この混合物を口径が65mm、L/Dが35の押出機に 入れ、スクリュウ回転数25rpm、バレル温度270 -290℃でよく混合し、バレルの途中から発泡剤とし てプタンを圧入し、混合物に対しブタンを1重量%の割 合とした。口金は円環状の押出孔を持っており、押出孔 はスリット幅が0.4mm、内径が60mmとされた。 押出孔から押し出されたPETは、発泡し冷却用マンド レル上を進行して、内面をマンドレル接触して急冷し、 テレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシク 40 外面はエアーリングよりエアーを吹きかけることで冷却 した。マンドレルは、内部に冷却水が循環され表面が2 0℃に保持された。

> 【0018】発泡したPETシートは、マンドレルを通 過後、円筒状であったものが切り開かれて、平坦なシー トとして巻取られた。得られた発泡シートは、密度が 0. 20g/cm³、厚みが2. 0mm、幅が645m mであった。また発泡体表皮部及び中心部の結晶化度は それぞれ10%と10.5%であった。また得られた発 泡シートの結晶融点は251.5℃、溶融結晶化温度は

7

にて約5 mm×5 mm×2 mmのチップ状とした後、3 \*00 mm×400 mm×20 mmの金型に充填し密閉した後、蒸気圧力が0.3 kg/cm²で30秒、1.0 kg/cm²で120秒加熱膨張させた。こうしてサイズが300 mm×400 mm×20 mmの粒子間に空隙が見られないPET発泡成形体を得た。得られた発泡成形体を140℃の恒温層の中に入れ、24時間加熱したときの寸法変化率を測定したところ、2.8%であった。さらに180℃の恒温層に1時間放置したときの加熱寸法 10変化率は3.3%であった。よって得られた発泡成形体は、耐熱性に優れたものであることが認められた。

### 【0019】実施例2

実施例1においてPAT樹脂としてPET(帝人社製、 TR8510)を用い、無水ピロメリット酸の添加量を 0.2重量部とした以外は実施例1と同様に行った。得 られた発泡シートは、密度が0.2g/cm3、厚みが 2. 0 mm、幅が 6 4 5 mm であった。また、発泡体表 皮部及び中心部の結晶化度はそれぞれ8.6%及び9. 0%であり、結晶融点は247.6℃、溶融結晶化温度 20 は182.1℃であった。得られた発泡シートを、裁断 機にて約5mm×5mm×2mmのチップ状とした後、 300mm×400mm×20mmの金型に充填し密閉 した後、蒸気圧力が0.3kg/cm2で30秒、1. 0kg/cm²で120秒加熱膨張させた。こうしてサ イズが300mm×400mm×20mmの粒子間に空 隙がみられないPET発泡成形体を得た。得られた発泡 成形体の結晶化度は21%であった。得られた発泡成形 体を140℃の恒温層の中にいれ、24時間加熱したと きの寸法変化率を測定したところ2.5%であった。さ 30 らに180℃の恒温層に1時間放置したときの加熱寸法 変化率は3.2%であった。よって得られた発泡成形体 は、耐熱性に優れたものであることが認められた。

【0020】実施例3

\*実施例1において、口金のスリット幅を0.3mm、内 径が60mmとし、発泡剤としてトリクロロモノフルオ ロメタンを13重量部用いた以外は実施例1と同様に行 った。得られた発泡シートは、密度が0.06g/cm <sup>3</sup>、厚みが2.0mm、幅が645mmであった。ま た、発泡体表皮部及び中心部の結晶化度はそれぞれ1 0.3%及び10.3%及び10.5%であり、結晶融 点は251.6℃、溶融結晶化温度は195.5℃であ った。得られた発泡シートを、裁断機にて約5mm×5 mm×2mmのチップ状とした後、300mm×400 mm×20mmの金型に充填し密閉した後、蒸気圧力が 0. 3 kg/cm<sup>2</sup>で30秒、1. 0 kg/cm<sup>2</sup>で12 0秒加熱膨張させた。こうしてサイズが300mm×4 00mm×20mmの粒子間に空隙がみられないPET 発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の結晶化度は2 5%であった。得られた発泡成形体を140℃の恒温層 の中にいれ、24時間加熱したときの寸法変化率を測定 したところ4. 5%であった。さらに180℃の恒温層 に1時間放置したときの加熱寸法変化率は4.8%であ った。よって得られた発泡成形体は、耐熱性に優れたも のであることが認められた。

### [0021]

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、押出機を用いて発泡剤を含浸させるので、容易に発泡剤を含浸した熱可塑性ポリエステル系樹脂を得、これを溶融して押出発泡させて予備発泡体を製造するので、予備発泡粒子の結晶化度25%以下となるようにすることができ、その結果、この予備発泡体を型内に充填して二次発泡成形させて軽量で、耐熱性のある発泡成形体を製造することができ、また、予備発泡粒子の製造方法においても、PAT樹脂に発泡剤を含浸させる工程ならびに発泡剤含浸PATを加熱発泡させ予備発泡粒子とする工程を大きく簡素化し生産性に優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C08L 67:00